Ueber

ortho- & para-Methylphenanthridine

und

α- & β-Chrysidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

S. ERLICH

aus Polen.

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1891.

Ueber

ortho- & para-Methylphenanthridine

und

α- & β-Chrysidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

S. ERLICH

aus Polen.

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0051

Meinen lieben Eltern

in

Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Genf im Laufe des Sommersemesters 1890 und Wintersemesters 1890/91 ausgeführt.

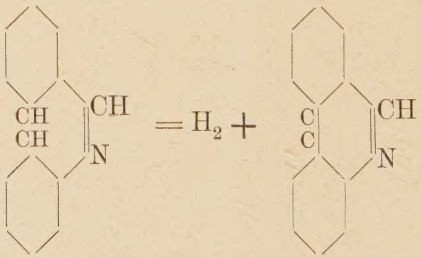
Es ist mir eine angenehme Pflicht,

Herrn **Dr. Amé Pictet**

für die mir bewiesene freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

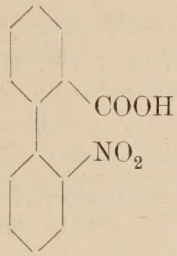
Bei der im Jahre 1889 (Ber. XXII, 3339) ausgeführten pyrogenen Condensation des Benzylidenanilins erhielten PICTET und ANKERSMIT neben anderen Zersetzungsproducten desselben eine Base von der Formel $C_{13}H_9N$, welche sie mit dem Namen Phenanthridin bezeichneten. Diese Benennung sollte darauf hindeuten, dass der neue Körper von ihnen als ein Phenanthren, in welchem eine CH-Gruppe des mittleren Ringes durch ein N-Atom ersetzt wäre, erkannt worden ist, und sie erklärten seine Bildung aus dem Benzylidenanilin durch Austritt von je einem H-Atom aus den beiden Benzolringen und durch die dadurch verursachte Bindung der in den Orthostellungen stehenden Kohlenstoffatome:



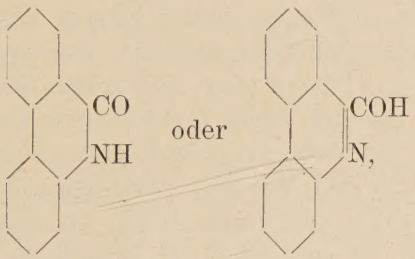
Benzylidenanilin. Phenanthridin.

Für die Structur des Phenanthridins, welche übrigens aus seiner Bildungsweise folgt, wurde ein directer Nachweis durch seine Synthese aus der Orthophenylbenzoësäure erbracht (Archives des sciences physiques et naturelles XXIV, 600); diese wurde nitrirt und lieferte ein

Gemisch von Nitroproducten, von welchen ein einziges mit der Formel



die NO_2-Gruppe in einer günstigen Stellung besass, um nachfolgend in ein Phenanthridinderivat umgewandelt werden zu können. Es gab denn auch durch Reduction mittelst Zinkstaub und Ammoniak nicht die entsprechende o-Amidophenylbenzoësäure, sondern ihr inneres Anhydrid, welches als ein Oxyphenanthridin aufgefasst werden kann



denn es liefert das Phenanthridin durch Destillation über Zinkstaub.

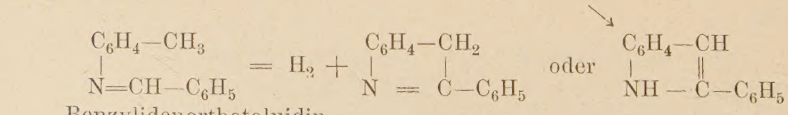
Als Bedingung für den oben erwähnten Reactionsverlauf bei der Condensation des Benzylidenanilins wurde eine bis zur Hellrothgluth gesteigerte Temperatur hingestellt.

Auf die Analogie sich stützend, welche chemisch verwandte Körper in ihren Reactionen zeigen, war es vorauszusehen, dass andere, dem Benzylidenanilin ähnliche Verbindungen bei derselben Bedingung eine gleiche H-Abspaltung erleiden müssten und dass man in diesem Falle zu verwandten Basen gelangen könnte, deren Constitution

sich ebenso von entsprechenden Kohlenwasserstoffen ableiten liesse, wie das Phenanthridin vom Phenanthren.

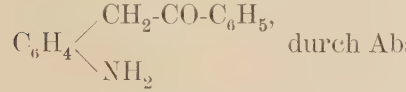
Dies veranlasste mich, auf Anregung von Herrn Dr. Amé Pictet, eine analoge Condensation zu unternehmen, und ich erstreckte dieselbe auf die Condensationsproducte des Benzaldehyds mit den nächst wichtigsten und zugänglichsten Basen, wie Benzyliden-ortho- und para-Toluidin und die beiden Benzylidennaphtylamine, in der Hoffnung aus den zwei ersten Derivate des Methylphenanthrens mit der Formel $C_{14}H_{11}N$, aus den letzteren zwei Isomere $C_{17}H_{11}N$ von der Constitution des Chrysens darzustellen. Diese Vermuthung wurde in der That durch die Resultate bestätigt.

Ein besonderes theoretisches Interesse bot das Benzylidenorthotoluidin, welches schon vor einigen Jahren Etard (Comptes rendus 95, 730 und Ber. XV, 2917) bei einem ähnlichen Process einen Körper lieferte, den er für o-Methylphenanthridin annahm, dessen falsche Auffassung aber von Pictet (Ber. XIX, 1063) bewiesen wurde. Pictet hoffte nämlich durch Condensation des Benzylidenparatoluidins ein isomeres p-Methylphenanthridin zu erhalten, da aber sein Versuch misslungen ist, so kam er auf den Gedanken, zu untersuchen, ob nicht möglicherweise nur die in Orthostellung befindliche CH_3-Gruppe die Tendenz besitze, 2 Wasserstoffatome abzuspalten und ob nicht die Bindung zwischen dem Kohlenstoff derselben und dem vom CH-Rest der Aldehydgruppe stattfinde. In diesem Falle musste ein Körper von der folgenden Constitution resultiren:



Benzylidenorthotoluidin.

Diese Structur entsprach der eines Phenylindols. Es handelte sich nun um die Darstellung dieses Körpers nach einer Methode, welche mit Sicherheit auf seine

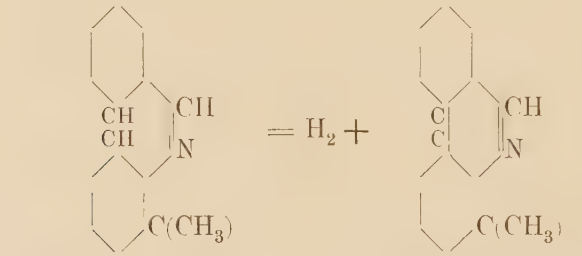


Constitution schliessen liesse, und um die Feststellung seiner Identität mit dem ETARD'schen Körper. Dies bewerkstelligte PICTET durch eine Synthese, welche der des α-Methylindols $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C\text{-}CH_3$ aus Benzylmethylketon $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$ ganz analog ist. Sein Ausgangsproduct war Phenylbenzylketon oder Desoxybenzoïn $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5$; durch Reduction des o-Nitroproductes erhielt er, anstatt des Orthoamidodesoxybenzoïns $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5, \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ durch Abscheidung von Wasser einen Körper mit den Eigenschaften des pseudo-Methylphenanthridins übereinstimmend. Demnach wurde das letztere als α-Phenylindol erkannt. Seine Entstehung aus dem Benzylidenorthotoluidin, welche schon bei schwacher Rothgluth vor sich geht, hat aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Steigerung der Temperatur das isomere Methylphenanthridin gleichzeitig erhalten zu können. Diese Bedingung habe ich stets behalten, und es ist mir gelungen, aus den Reactionsproducten neben beträchtlichen Mengen von Phenylindol einen anderen Körper von der Formel $C_{14}H_{11}N$ zu isoliren, dessen Ausbeute zwar sehr klein, doch genügend war, um eine Untersuchung seiner Haupteigenschaften durchzuführen. Vom Phenylindol ganz verschieden, verhält er sich, wie ich später zeigen werde, analog dem aus Benzylidenparatoluidin erhaltenen para-Methylphenanthridin, welches seinerseits wieder viel Aehnlichkeit mit Phenanthridin besitzt.

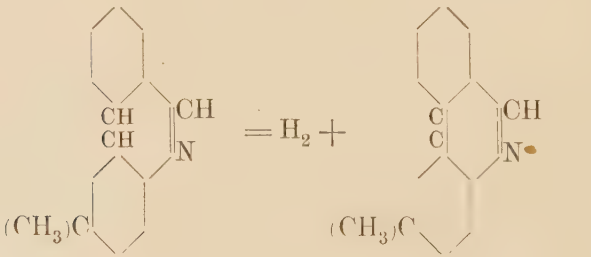
Durch die Darstellung des ortho-Methylphenanthridins habe ich einen neuen Beweis geliefert, dass der ETARD'sche Körper nur die Zusammensetzung dieser Base besitzt, keineswegs aber die ihr zukommende und dem Phenanthridin ähnliche Constitution, deren richtige Aufstellung durch die zweite Synthese bestätigt wurde. Diese

Synthese kann mittelbar auch als Beweis für die Structur der Methylphenanthridine dienen, welche auf dieselbe Weise aus den Benzylidentoluidinen entstanden, wie der erste Vertreter dieser Körperklasse aus dem Benzylidenanilin, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass die H-Abspaltung in den Benzolringen stattgefunden hat und dass die CH_3-Gruppen intact geblieben sind; andernfalls würden ganz verschiedene Körper vorliegen und man wüsste nicht ihre Analogie mit dem Phenanthridin zu erklären.

Schematisch lässt sich die Bildung und Constitution der Methylphenanthridine folgendermassen darstellen:



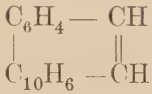
Benzyliden-o-toluidin. o-Methylphenanthridin.



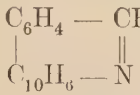
Benzyliden-p-toluidin. p-Methylphenanthridin.

Was die zwei isomeren Basen betrifft, welche ich aus den Benzylidennaphtylaminen erhalten habe, so kann ihr Zusammenhang mit dem Chrysen, ähnlich wie beim

Phenanthridin mit Phenanthren, durch folgende Formeln versinnlicht werden:



Chrysen.

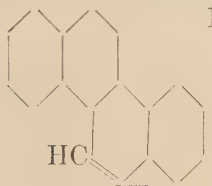


Chrysidine.

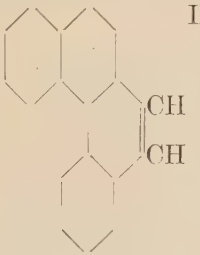
Es kann aber nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob sie dem Chrysen ähnlich constituirt sind, denn, wenn auch ihre Constitution bestimmt ist, ist sie beim Chrysen noch nicht festgestellt.

Das Chrysen entsteht bekanntlich synthetisch aus Benzylnaphtylketon $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_{10}H_7$, indem man das letztere durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in Benzylnaphtylmethan $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_{10}H_7$ überführt und denselben durch eine rothglühende Röhre destillirt, wobei sich vier Wasserstoffe abspalten. Durch diese Synthese von Graebe (Ber. XII, 1078), welche der des Phenanthrens aus Dibenzyl ähnlich ist, wie auch die von Krämer und Spilker (Ber. XXIII, 84) aus Cumaron $C_6H_4\text{-}C_2H_2$ (O) und Naphtalin und die neuesten Untersuchungen von Bamberger und Burgdorf (Ber. XXIII, 2433) wird nur gezeigt, dass das Chrysen aus 4 unsymmetrisch condensirten Benzolkernen besteht, es ist aber nicht sicher, welche Structurformel ihm zukommt, denn es sind deren 3 möglich:

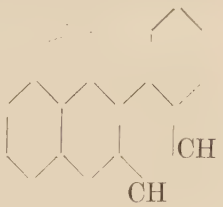
I.



II.



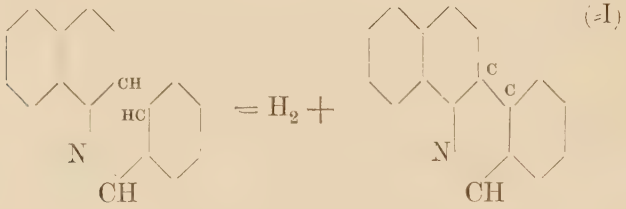
III.



Nun entspricht die erste von diesen Formeln der einen, die zweite der anderen Base.

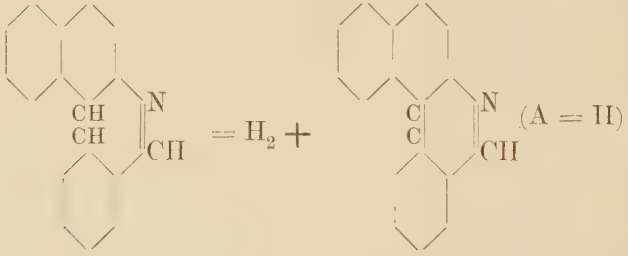
Es ist ersichtlich, dass bei der Condensation des

Benzyliden-α-naphtylamins nur folgende H-Abspaltung und Bindung eintreten konnte:

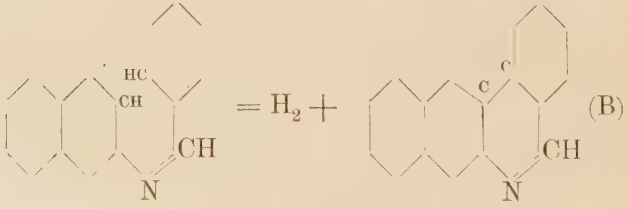


Benzyliden-α-naphtylamin. α-Chrysidin.

Beim Benzyliden-β-naphtylamin verhält sich die Sache anders, hier kann nämlich der H entweder aus der α- oder β-Stellung austreten; hiernach käme man zu zwei Isomeren mit verschiedener Constitution:

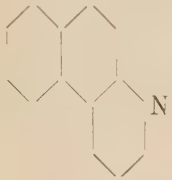


Benzyliden-β-naphtylamin. β-Chrysidin.



Der erste Fall (A) ist viel wahrscheinlicher, denn es ist bis jetzt nicht gelungen, Körper darzustellen, wo die Schliessung der Kette durch zwei in β-Stellung befindliche C-Atome vermittelt wäre; so z. B. hat man nur ein

β-Naphtochinolin mit der Formel:



und nicht:

erhalten können, wie es durch Oxydation bewiesen wurde, indem die β-Phenylpyridindicarbonsäure entstanden ist.

Wenn aber auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Entstehung beider Körper nicht ausgeschlossen wäre, so spricht im gegebenen Falle die Thatsache, dass alle Salze nur in einheitlicher Krystallform erhalten worden sind, für die Bildung eines einzigen Körpers, welchem aus oben angegebenem Grunde eher die erste (A) als die zweite (B) Formel zukommt.

Es scheint mir also, dass die zwei Basen sich von 2 verschiedenen α- und β-Chrysenen (I und II) ableiten, von denen das eine vielleicht das aus dem Theer abgeschiedene darstellt, das andere noch unbekannt ist. Ich habe deshalb, um die Beziehung zu denselben zu zeigen, dem aus Benzyliden-α-naphtylamin entstandenen Körper den Namen α-Chrysidin, und dem aus Benzyliden-β-naphtylamin——β-Chrysidin gegeben, welche Benennung auch auf die Verwandtschaft mit dem Phenanthridin und seinen Homologen hinweisen soll.

Diese Verwandtschaft geht hervor aus der Analogie, welche die Chrysidine und Methylphenanthridine mit dem Phenanthridin in sämmtlichen Reactionen zeigen. Mit Säuren bilden sie alle gelbe Salze, deren verdünnte wässerige Lösung schöne grüne Fluorescenz zeigt. Mit

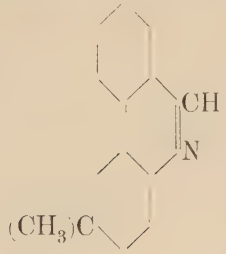
einigen Metallchloriden vereinigen sie sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen, durch dasselbe aber, wenn es nicht angesäuert ist, eine Dissociation erleiden. Die meisten dieser Doppelsalze sind ziemlich beständig und schmelzen erst über 200°. Die Platindoppelsalze enthalten 2 Molecüle Krystallwasser.

Charakteristisch sind auch die Pikrate und Bichromate, von denen die ersten in verdünntem Alkohol, die letzten in Wasser nur in der Wärme löslich sind.

Als tertiäre Basen geben sie mit CH_3J Jodmethylate, aus denen durch Behandeln mit Natronlauge schon in der Kälte Methylhydrate entstehen; sie besitzen also eine Eigenschaft, die bis jetzt, ausser beim Phenanthridin, auch bei den Basen der Chinolin- und Acridinreihe beobachtet worden ist. Die Methylhydrate sind in Alkohol mit blauer, in Aether mit violetter Fluorescenz löslich; in salzsaurer Lösung geben sie mit Metallchloriden Doppelsalze, die in Lösung eine viel stärkere grüne Fluorescenz zeigen, als die entsprechenden Salze der ursprünglichen Basen.

Das Folgende soll eine Uebersicht über die Untersuchung einzelner Basen geben.

Paramethylphenanthridin.



Das Ausgangsproduct zur Darstellung des Paramethylphenanthridins wurde durch Vermischen aequivalenter Mengen von käuflichem Benzaldehyd und para-Toluidin erhalten. Nach 2-stündigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade sammelte sich das bei der Condensation abgeschiedene Wasser über dem geschmolzenen Benzylidenparatoluidin und wurde, nachdem das letztere beim Erkalten erstarrte, soweit wie möglich abgegossen. Auch die letzten Spuren desselben mussten nach vorherigem Zusatz von Alkohol durch Erhitzen ausgetrieben werden, sie würden sonst nicht wünschbare Zersetzungen hervorrufen können.

Das so erhaltene Benzylidenparatoluidin wurde aus einem Destillirkolben durch ein im MERMET'schen Ofen zur Hellrothgluth erhitztes, mit Bimmstein gefülltes eisernes Rohr geleitet. In die am anderen Ende der Röhre befindliche Vorlage destillirte ein dunkelbraunes Oel und ein schwerer gelber Dampf, der sich bald condensirte.

Die nach NH_3 und Cyan riechende braune Flüssigkeit habe ich einer Destillation unterworfen, um das vermuthlich hochsiedende Methylphenanthridin von den niedersiedenden Zersetzungsproducten zu trennen, welche hauptsächlich aus Toluol und Benzonitril zu bestehen scheinen.

Nach bei 250° unterbrochenen Destillation blieb ein theeriger Rückstand zurück, der, da er leicht erstarrt, nach kurzem Erkaltenlassen sofort in eine Schale gegossen und mehrmals mit conc. HCl und hierauf mit Wasser gekocht wurde. Nur ein kleiner Theil desselben löste sich auf. Die salzsaure und wässerige Lösung wurde zu Trockne eingedampft, und der Rückstand, das Chlorhydrat des Paramethylphenanthridins und para-Toluidins enthaltend, welches letztere wahrscheinlich vom unzersetzt gebliebenen Benzylidenparatoluidin herstammt, in wenig Wasser gelöst. Diese gelb gefärbte wässerige Lösung wurde von der unlöslichen herumschwimmenden pechartigen Masse durch Filtriren getrennt, und das Filtrat mit $HgCl_2$-Lösung versetzt, wobei sich ein braunes, schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz niedergeschlagen hat. Dasselbe wurde vom in Lösung gebliebenen Salze des para-Toluidins abfiltrirt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Hierauf wurde es in Wasser gelöst und mit H_2S zersetzt; die vom HgS abfiltrirte Chlorhydratlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Natronlauge versetzt. Einen Theil der frei gemachten Base habe ich nochmals durch ihr Hg-Doppelsalz gereinigt, welches erst nach mehrmaligem Krystallisiren in hellgelben Nadeln erhalten wurde. Den anderen Theil habe ich mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt, und die nach längerem Stehen des Destillates in schwach gelb gefärbten Flocken sich abgeschiedene Base, welche noch nicht als genügend rein sich erwiesen hat, aus verd. Alkohol umkrystallisirt. Erst nach zweimaligem Krystallisiren habe ich weisse Nadeln von constantem Schmelzpunkt erzielen können.

Die Analyse der auf diese Weise gereinigten, exsiccatortrockenen Base ergab folgende Resultate:

I. 0,1537 gr. Substanz lieferten 0,4885 gr. CO_2 und 0,0792 gr. H_2O.

II. 0,1462 gr. Substanz lieferten 9,6 ccm. Stickstoff bei 10° C. und 713 mm. Druck, entspr. 0,01108 gr. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N$.	Gefunden.
C	87,05	86,66 pCt.
H	5,70	5,72
N	7,25	7,57
	100,00	

Aus verd. Alkohol krystallisirt das Paramethylphenanthridin in langen, dünnen weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn leicht löslich, in Wasser dagegen sehr wenig. In verd. Alkohol zeigt es blaue Fluorescenz. Mit überhitzten Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig und destillirt als hellgelbes Oel. Sein schwacher charakteristischer Geruch, welcher in der Wärme deutlicher und besonders bei den Dämpfen stechend wird, erinnert an das Phenanthridin. Auf der Zunge erzeugen sogar die kleinsten Spuren ein brennendes Gefühl, welches erst nach längerer Zeit vergeht.

Das Paramethylphenanthridin zieht an der Luft Säure an und färbt sich gelb; es ist dennoch eine schwache Base, da seine Salze durch Wasser dissociirt werden.

Salze des Paramethylphenanthridins.

Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nach Erkalten der sehr concentrirten Lösung in flachen hellgelben Nadeln. Bei langsamer Krystallisation wurde es auch in länglichen sechseckigen Blättchen erhalten.

Seine verdünnte wässerige Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

Das **Sulfat** und **Nitrat** sind in Wasser leicht löslich.

Ihre Lösung in den entsprechenden conc. Säuren besitzt sehr schöne grüne Fluorescenz.

Quecksilberdoppelsalz.

Es wurde durch Fällen einer reinen Chlorhydratlösung mit $HgCl_2$-Lösung als voluminöser gelber Niederschlag erhalten. Aus verd. Salzsäure krystallisirt es in langen, flachen gelben Nadeln, die sich zuweilen sternförmig gruppiren. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen verdünnten Lösung in goldgelben feinen glänzenden Nadeln, die sich beim Filtriren verfilzen.

Im trockenen Zustande besitzt es einen stechenden Geruch, der zum Niessen reizt.

Bei 215° schmilzt es vollständig, zersetzt sich aber theilweise schon vorher.

Platindoppelsalz.

$$(C_{14}H_{11}N \,.\, HCl)_2\, PtCl_4 + 2\,H_2O.$$

Aus der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid gefällt stellt es ein hellgelbes Salz dar, das durch kaltes Wasser kaum aufgelöst wird. Durch heisses Wasser wird es zersetzt und kann deswegen nicht aus demselben krystallisirt werden; auch in heisser conc. HCl und Alkohol ist es schwer löslich.

Wenn man in eine heisse verdünnte mit HCl angesäuerte Chlorhydratlösung einige Tropfen PCl_4 giesst, so dass sich kein Niederschlag noch bildet, da krystallisirt beim Erkalten das Platinsalz in gelben verzweigten Nadeln, welche bei 250° sich bräunen, bei 280° aber noch nicht schmelzen.

Es enthält 2 Molecüle Krystallwasser, die bei 110° entweichen.

Die Analyse des gefällten Salzes gab folgende Zahlen:

Wasserbestimmung.

0,4575 gr. der lufttrockenen Substanz gaben bei 110° 0,0203 gr. H_2O ab.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.		Gefunden.
H_2O	4,33	4,43 pCt.

Platinbestimmung.

0,4372 gr. des bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1052 gr. Platin.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.		Gefunden.
Pt.	24,40	24,06 pCt.

Golddoppelsalz.

Goldchlorid fällt aus der Chlorhydratlösung gelbes Goldchloriddoppelsalz, das in heisser verd. HCl aufgelöst, beim Erkalten in langen, feinen hellgelben Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heisser verd. Salzsäure; es schmilzt nach vorheriger theilweiser Zersetzung bei 210°.

Zinkdoppelsalz.

Auf Zusatz von Zinkchlorid zur Chlorhydratlösung scheidet sich das Zinkdoppelsalz als gelber Niederschlag ab; nach Auflösen desselben in heisser verd. HCl krystallisirt es in gelben zu Büscheln sich radial vereinigenden Nadeln.

Pikrat.

Es wurde durch Versetzen des Chlorhydrates mit einer wässerigen gesättigten Lösung von Pikrinsäure und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in stern-

förmig, auch büschelförmig gruppirten gelben Nadeln erhalten, die bei 185° eine theilweise Zersetzung erleiden und bei 202° schmelzen.

Bichromat.

Erhalten durch Fällen der Chlorhydratlösung mit Kaliumbichromat. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in orangen microscopischen Nadeln.

Jodmethylat.

Zur Darstellung desselben habe ich das Paramethylphenanthridin mit überschüssigem Jodmethyl in verschlossener Röhre während zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Erkalten wurde die Röhre geöffnet; der Röhreninhalt, aus einer festen braunen Masse bestehend, wurde mit heissem Alkohol extrahirt und mit Knochenkohle gekocht. Die filtrirte gelbgrüne Lösung wurde concentrirt und der Krystallisation überlassen. Das in kleinen braunen Nadeln krystallisirte Jodmethylat wurde mit Aether gewaschen, in welchem es wenig löslich ist.

Es ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. Beide Lösungen besitzen, wenn sie verdünnt sind, schöne grüne Fluorescenz. Es schmilzt unter Zersetzung bei 180°.

Durch Natronlauge wird das Jodmethylat zersetzt, indem Methylhydrat und NaJ entsteht.

Methylhydrat.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Jodmethylates mit Kalilauge fällt das Methylhydrat aus.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in sehr schwach gelb gefärbten langen Nadeln, die bei 136° schmelzen.

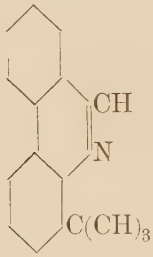
Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser nur wenig. Die alkoholische Lösung besitzt eine prachtvolle blaue, die aetherische — violette Fluorescenz.

Das Methylhydrat löst sich in Säuren mit grüner Fluorescenz, die viel stärker ist, als bei den Salzen der ursprünglichen Base. Das Chlormethylat, durch Auflösen des Methylhydrates in Salzsäure gebildet, krystallisirt in hellgelben Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

$HgCl_2$ erzeugt in einer Chlormethylatlösung einen gelben Niederschlag; dieses Hg-doppelsalz krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen.

Das entsprechende Platindoppelsalz krystallisirt in gelben kleinen Nadeln; es ist in Wasser schwer löslich und durch Alkohol wird es zersetzt, indem derselbe blaue Fluorescenz annimmt.

Orthomethylphenanthridin.



Für die Darstellung des Benzylidenorthotoluidins wurde wie vorher verfahren. Nur bleibt dasselbe flüssig, und kann das Wasser nicht abgegossen werden. Ich habe deshalb das Benzylidenorthotoluidin ohne Wasser abpipetirt und das noch in Lösung gebliebene H_2O nach Zusatz von wenig Alkohol durch Erhitzen ausgetrieben.

Da bei der Destillation des Benzylidenparatoluidins beträchtliche pechartige Rückstände im Kolben geblieben sind, so habe ich, den Umstand benutzend, dass das Benzylidenorthotoluidin flüssig ist, dasselbe aus einem Scheidetrichter in die Condensationsröhre langsam fliessen gelassen. Die Röhre wurde fast bis zur Weissgluth erhitzt. Der theilweise fest gewordene Inhalt der Vorlage wurde bis auf 250° abdestillirt, der Rest in eine Schale gegossen und mit concentrirter Salzsäure gekocht. Die trübe braune salzsaure Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich in grossen Mengen sämmtliches Phenylindol niedergeschlagen hat. Das Filtrat vom Phenylindol wurde zur Trockniss eingedampft, und der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit Quecksilberchlorid versetzt, wobei sich ein schmutziger brauner Niederschlag gebildet hat. Dieser abfiltrirt und aus heisser verd. HCl

umkrystallisirt erscheint in langen braunen glänzenden Nadeln, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren hellgelb werden und constant schmelzen. Da das Hg-Salz durch Wasser zersetzt wird, so konnte der constante Schmelzpunkt nur durch indirekte Reinigung erzielt werden; das Quecksilbersalz wurde nämlich mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem gewonnenen Chlorhydrat wieder mit $HgCl_2$ dargestellt.

Das so gereinigte Hg-Salz gab nach Zersetzung mit H_2S eine hellgelbe, grün fluorescirende Chlorhydratlösung. Dieselbe wurde concentrirt und mit Natronlauge versetzt; die dabei ölig gefällte Base wurde mit Aether im Scheidetrichter extrahirt. Da der Versuch, sie aus verdünntem Alkohol in einer Kältemischung zu krystallisiren misslungen ist, so habe ich die Base folgendermassen gereinigt: Die aetherische Lösung wurde concentrirt und nach Trocknen mit festem KOH in ein Kölbchen filtrirt. Nach Verdunsten des Aethers wurde das Kölbchen in eine Kältemischung gebracht; erst bei längerem Verbleiben in derselben erstarrte das braune Oel zu einer gelben weichen krystallinischen Masse, die, auf einer Thonplatte vom anhängenden Oel befreit und über Chlorcalcium getrocknet, zur Analyse verwendet wurde.

Die von der Theorie etwas abweichenden Zahlen sprechen doch für die Zusammensetzung des Orthomethylphenanthridins:

I. 0,1914 gr. Substanz lieferten 0,6068 gr. CO_2 und 0,0981 gr. H_2O.

II. 0,2295 gr. Substanz lieferten 16,2 ccm. N bei 17° C. und 720 mm. Druck, entspr. 0,01777 gr. Stickstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N$.	Gefunden.
C	87,05	86,47 pCt.
H	5,70	5,69
N	7,25	7,74
	100,00	

Das Orthomethylphenanthridin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht löslich, sehr wenig in Wasser.

Mit überhitzten Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig und scheidet sich im Destillat in hellgelben Oeltröpfchen ab. Bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol kann es nicht krystallisirt erhalten werden.

Es besitzt einen schwachen angenehmen Geruch; seine Dämpfe sind stechend und reizen zum Husten.

Die, wie oben angegeben, gereinigte Base schmilzt nicht glatt: sie erweicht bei 60° und wird erst gegen 70° vollständig verflüssigt. Es ist offenbar, dass hier kein Phenylindol vorliegt, denn erstens wurde es aus der salzsauren Lösung mit Wasser gefällt und zweitens besitzt es ganz andere Eigenschaften, als die von mir dargestellte Base. Schon der Schmelzpunkt des Phenylindols, der bei 187° liegt, und die leichte Erhaltung farbloser Blättchen aus verd. Alkohol zeigen, dass die beiden Körper nicht identisch sind.

Auch ist ein Unterschied in der Fähigkeit der Salzbildung zu bemerken: während das Phenylindol eine sehr schwache Base darstellt und keine Salze bildet, besitzt das o-Methylphenanthridin starke basische Eigenschaften und vereinigt sich mit Metallchloriden zu gut krystallisirenden gelben Doppelsalzen.

Salze des Orthomethylphenanthridins.

Chlorhydrat.

Erhalten durch Zersetzen des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in gelben feinen Nadeln, die sich pinselförmig gruppiren. Es ist in Wasser leicht löslich und zeigt in verd. Lösung grüne Fluorescenz.

Das **Nitrat** ist löslich in Wasser und fällt nicht beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit Salpetersäure.

Quecksilberdoppelsalz.

Dargestellt durch Zusatz von $HgCl_2$ zu der Chlorhydratlösung. Aus nicht zu concentrirten wässerigen mit HCl angesäuerten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in langen hellgelben glänzenden Nadeln, die bei 196° schmelzen.

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; die verdünnte Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{11}N \,.\, HCl)_2 PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Fällen der Chlorhydratlösung mit Platinchlorid und bildet, aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirt, hellgelbe kleine, dünne Nadeln, die sich gegen 200° zu bräunen beginnen, bei 275° aber noch nicht schmelzen.

Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in heisser verd. Salzsäure. Das gefällte und mit Wasser gewaschene Salz wurde an der Luft getrocknet und zur Analyse verwendet. Es enthält 2 Molecüle Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

0,1503 gr. lufttrockener Substanz gaben bei 110° 0,0065 gr. H_2O ab.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N \,.\, HCl)_2 PtCl_4 + 2\,H_2O$.	Gefunden.
H_2O	4,33	4,32 pCt.

Platinbestimmung.

0,1438 gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0353 gr. Pt.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N \,.\, HCl)_2 PtCl_4$.	Gefunden.
Pt	24,45	24,54 pCt.

Golddoppelsalz.

Es wurde durch Fällen der Chlorhydratlösung mit $AuCl_3$ erhalten. Aus heisser verdünnter HCl krystallisirt es in langen feinen hellgelben Nadeln, die oft gebogen vorkommen.

Gegen 180° schwindet es und wird braun und schmilzt zwischen 196°—200°. Von kaltem Wasser wird es kaum aufgelöst.

Zinkdoppelsalz.

Dasselbe fällt auf Zusatz von $ZnCl_2$ zur Chlorhydratlösung und krystallisirt aus verd. HCl in gelben langen, zu Büscheln sich radial vereinigenden Nadeln.

Pikrat.

Durch Fällen einer wässerigen Chlorhydratlösung mit einer nämlichen Lösung von Pikrinsäure erhalten.

Es ist in Wasser fast unlöslich, wurde deshalb aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbe lange Nadeln, die sich bei 200° theilweise zersetzen und bei 220° schmelzen.

Das für α-Phenylindol charakteristische Pikrat ist roth und schmilzt bei 127°.

Bichromat.

Erhalten durch Fällen der Chlorhydratlösung mit Kaliumbichromat. Aus heissem Wasser umkrystallisirt erscheint es in orangen, oft federartig gruppirten Nadeln.

Das Bichromat ist in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich.

Jodmethylat.

Verfahren wie bei der Darstellung des Jodmethylates vom para-Methylphenanthridin. Die nach 2-stündigem Erhitzen fest gewordene braune Masse wurde in heissem

Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der conc. Lösung krystallisirte das Jodmethylat in kleinen braunen Nadeln aus, die bei 187° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich; die verdünnten Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. In Aether ist es wenig löslich; diese Lösung besitzt violette Fluorescenz.

Durch Natronlauge wird es schon in der Kälte zersetzt, indem sich das Methylhydrat bildet.

Methylhydrat.

Zur Darstellung desselben wurde das Jodmethylat in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge behandelt.

Das Methylhydrat scheidet sich ölig aus und kann aus verdünntem Alkohol nicht krystallisirt werden.

In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und ertheilt dem ersten schöne blaue, dem zweiten violette Fluorescenz. In Wasser, in dem es wenig löslich ist, zeigt es blaue Fluorescenz.

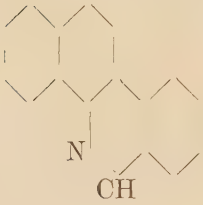
In Salzsäure löst sich das Methylhydrat leicht auf; das Chlormethylat fluorescirt in verd. wässeriger Lösung grün.

Das letztere giebt mit $HgCl_2$ ein gelbes Doppelsalz, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist. Es krystallisirt aus verd. Salzsäure in kleinen zu Büscheln sich radial gruppirenden Nadeln.

Das Quecksilberdoppelsalz wird durch neutralen Alkohol zersetzt, und derselbe zeigt dann blaue Fluorescenz; wenn man aber mit Salzsäure angesäuerten Alkohol als Auflösungsmittel gebraucht, so krystallisirt das Hg-Salz nach Erkalten aus.

Das Platinsalz des Methylhydrates besteht aus mikroskopisch kleinen Körnern.

α-Chrysidin.



Die Darstellung des α-Chrysidins ist im Princip die gleiche, wie die der beiden Methylphenanthridine, ich werde deshalb die Beschreibung derselben in Kurzem zusammenfassen und nur auf das abweichende näher eingehen.

Das Benzylidenalphanaphtylamin, erhalten durch Vermischen aequivalenter Mengen von Benzaldehyd und α-Naphtylamin und Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade, wurde zum Zweck der Condensation auch einer zur Hellrothgluth gesteigerten Temperatur ausgesetzt; da es aber bei längerem Erhitzen sich zersetzt und einen beträchtlichen, sehr leicht erstarrenden Rückstand im Destillirkolben zurücklässt, so habe ich für zweckmässig gefunden, dasselbe nicht zu destilliren, sondern in die Röhre flüssig in kleinen Mengen hereinzubringen. Ich bediente mich dazu eines eisernen Schiffchens, welches, mit der geschmolzenen Substanz gefüllt, mittelst eines durch einen Korkpfropfen gehenden Drahtes in den vorderen ausserhalb des Heizofens befindlichen Theil der eisernen Röhre hineingeführt wurde. Durch Erhitzen dieses Theiles wurde das Benzylidennaphtylamin verdampft, und seine Dämpfe weiter getrieben und der Zersetzungstemperatur ausgesetzt. Bei diesem Verfahren

habe ich erst nach mehrmaligem Füllen des Schiffchens einen kleinen Rückstand in demselben wahrnehmen können.

In die Vorlage destillirte ein schwerer gelber Dampf, welcher sich bald condensirte, und in kleiner Menge eine dunkelbraune Flüssigkeit. Von diesem Destillat wurde die über 320° siedende Portion zur Darstellung des α-Chrysidins verwendet.

Dieser Antheil wurde mit heisser concentrirter Salzsäure mehrmals gekocht, und die salzsaure Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger gelber Niederschlag vom schwer löslichen Chlorhydrat des α-Chrysidins gebildet hat.*) Dieses Chlorhydrat, welchem noch eine kleine Menge Verunreinigungen beigemengt war, wurde in heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit Quecksilberchlorid versetzt. Das gebildete Quecksilberdoppelsalz lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff ein reines Chlorhydrat, aus welchem die Base mit Natronlauge frei gemacht wurde. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise gereinigte Base wurde über Chlorcalcium getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1644 gr. Substanz lieferten 0,5349 gr. CO_2 und 0,0747 gr. H_2O.

II. 0,1634 gr. Substanz lieferten 9 ccm. Stickstoff bei 15° C. und 736 mm. Druck, entsp. 0,010198 gr. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$.	Gefunden.
C	89,08	88,74 pCt.
H	4,80	5,04
N	6,12	6,24
	100,00	

*) Das Filtrat vom Niederschlag wurde zur Trockniss eingedampft, in wenig H_2O gelöst und mit Natronlauge versetzt. Die frei gemachte Base erwies sich als α-Naphtylamin, welches vom unzersetzt gebliebenen Benzyliden-α-naphtylamin herstammt.

Die Base lässt sich am besten durch ihr Hg-Doppelsalz reinigen, sie kann aber nach mehrmaligem Umkrystallisiren auch direkt aus dem unreinen Chlorhydrat rein erhalten werden. Die reine Base schmilzt glatt bei 108°.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das α-Chrysidin in langen, haarfeinen weissen Nadeln, die an der Luft sich gelb färben. Aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, wurden bei langsamer Krystallisation lange, flache, an den Enden nicht ausgebildete Nadeln erhalten.

Ausser in Alkohol löst sich α-Chrysidin in Benzol, Aether, Chloroform und Ligroïn. Die Lösungen in Alkohol und verd. Alkohol zeigen blaue Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit einer prachtvollen grünen Fluorescenz.

Das α-Chrysidin ist eine schwache Base; sein Chlorhydrat wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt. Auch die Doppelsalze, die übrigens schön krystallisiren, erleiden durch neutrales H_2O Zersetzungen, und die Lösung zeigt grüne Fluorescenz; wenn man aber als Auflösungsmittel verdünnte HCl anwendet, so ist die Fluorescenz nicht wahrnehmbar.

Als tertiäre Base vereinigt sich das α-Chrysidin mit Jodmethyl zu $C_{17}H_{11}N \cdot CH_3J$ und wird durch Zinn und Salzsäure in einen Körper verwandelt, der mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung giebt.

Mit Calciumchlorid und Ammoniumoxalat giebt das Chlorhydrat keine Fällung.

Salze des α-Chrysidins.

Chlorhydrat.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösungen in gelben Nadeln, die in Sternen oder Büscheln gruppirt vorkommen.

In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich und wird durch dasselbe zersetzt; es muss daher bei seiner Auflösung stets ein wenig HCl zugegeben werden. Es ist auch ziemlich schwer löslich in kalter conc. HCl. Die verdünnte wässerige Lösung besitzt grüne Fluorescenz, welche bei grösserer Verdünnung in's Blaue übergeht und zuletzt ganz verschwindet.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates liegt ungefähr bei 210°.

Nitrat.

Es wurde aus der Chlorhydratlösung mittelst HNO_3 gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Nitrat erscheint in gelben Prismen, die sich zu Büscheln vereinigen; es schmilzt bei 155°. In kaltem Wasser ist es weniger löslich als das Chlorhydrat; seine verdünnte Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz.

Quecksilberdoppelsalz.

Beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit $HgCl_2$ fällt gelbes Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt aus concentrirten wässerigen Lösungen in langen halbkreisförmigen Nadeln, die sich bei 210° zu zersetzen beginnen und zwischen 240°—245° schmelzen. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, braungefärbten glänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in den heissen Flüssigkeiten leichter löslich.

Bei der Auflösung des Hg-Salzes muss immer Salzsäure zugesetzt werden, denn sonst wird es zersetzt, und die Base wird ausgeschieden.

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N \,.\, HCl)_2\, PtCl_4 + 2\,H_2O.$

Dasselbe wurde dargestellt durch Zusatz von Platin-

chlorid zu einer mit HCl angesäuerten wässerigen Chlorhydratlösung. Aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde es in gelben langen verästelten Nadeln erhalten, die bei 230° sich bräunen und bei 255° zersetzen.

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heisser verd. HCl leichter löslich. Zur Analyse wurde das umkrystallisirte Salz verwendet; nach Waschen mit wenig Wasser wurde es an der Luft getrocknet und einer Wasserbestimmung unterworfen, welche 2 Molecüle Krystallwasser ergab.

Wasserbestimmung.

0,1609 gr. der lufttrockenen Substanz gaben bei 110° 0,0060 gr. H_2O ab.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.	Gefunden.
H_2O	3,98	3,73 pCt.

Platinbestimmung.

I. 0,2956 gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0660 gr. Platin.

II. 0,2579 gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0571 gr. Pt.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.	Gefunden. I.	II.
Pt	22,42	22,33	22,14 pCt.

Golddoppelsalz.

$AuCl_3$ fällt aus der Chlorhydratlösung gelbes Golddoppelsalz; aus heisser verd. Salzsäure umkrystallisirt, erscheint es in sehr schwach gelb gefärbten kleinen Nadeln, die sich zu Büscheln gruppiren.

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem. Das Golddoppelsalz wird bei 215° braun und schmilzt bei 228°.

Zinkdoppelsalz.

Auf Zusatz von Zinkchlorid zu einer Chlorhydratlösung entstand ein Niederschlag vom Zinkdoppelsalz, welches aus verdünnter Salzsäure beim Erkalten der Lösung in gelben langen Nadeln erhalten wurde. Dieselben erleiden eine theilweise Zersetzung bei 210° und schmelzen gegen 250°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich.

Bichromat.

Dieses Doppelsalz wurde beim Versetzen einer Chlorhydratlösung mit Kaliumbichromat erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in kleinen gelben sternförmig gruppirten Nadeln.

Pikrat.

Erhalten durch Vermischen einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol mit einer Benzollösung des α-Chrysidins. Hierbei fiel ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde in heissem Alkohol aufgelöst und krystallisirte erst nach längerer Zeit in langen Nadeln, die bei 240° schmolzen, vorher aber sich stark braun färbten.

Jodmethylat.

Dargestellt, wie das Jodmethylat vom Methylphenanthridin. Das Reactionsproduct, als eine dunkelbraune Flüssigkeit vorhanden, wurde nach Erkalten der Röhre fest. Diese Masse habe ich in heissem Alkohol aufgelöst und mit Knochenkohle gekocht; nachdem die Lösung heller geworden ist, wurde sie filtrirt, concentrirt und der Krystallisation überlassen.

Nach längerer Zeit krystallisirte das Jodmethylat

in hellgelben sternförmig gruppirten Nadeln, die nach nochmaliger Krystallisation bei 108° schmolzen.

Es ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich; die verd. alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. In Aether ist es fast unlöslich.

Natronlauge zersetzt das Jodmethylat unter Bildung von Methylhydrat.

Methylhydrat.

Zur Darstellung desselben wurde das Jodmethylat in wenig Alkohol gelöst und mit Natronlauge in der Wärme versetzt. Sofort entstand ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Alkohol aufgelöst wurde. Die heisse alkoholische Lösung habe ich mit H_2O versetzt, wobei sie milchig wurde; die Trübung verschwand aber augenblicklich, und das Methylhydrat krystallisirte sobald in schönen, glänzenden weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt, etwas höher als des gefällten Salzes, bei 111° liegt.

Das Methylhydrat ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem etwas mehr löslich; die verd. alkoholische Lösung besitzt blaue und die aetherische violette Fluorescenz. Von kaltem wie auch warmem Wasser wird es nur wenig aufgelöst.

Mit Salzsäure giebt es ein in Wasser schwerlösliches Chlormethylat, das, aus verd. HCl umkrystallisirt, in langen hellgelben feinen Nadeln erhalten wurde. Die verdünnte wässerige Lösung des Chlormethylates zeigt schöne grüne Fluorescenz, die viel stärker als die des Chlorhydrates ist. Auch die Lösungen des Methylhydrates in H_2SO_4 und HNO_3 besitzen eine grüne Fluorescenz in höherem Grade, als die entsprechenden Lösungen von der ursprünglichen Base.

Das Chlormethylat giebt mit $HgCl_2$ ein gelbes Doppelsalz, welches aus verd. HCl in hellgelben Nadeln krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Das entsprechende Platindoppelsalz wurde aus einer heissen mit Salzsäure angesäuerten Chlormethylatlösung mit Platinchlorid gefällt und bildete kleine gelbe Nadeln. Ich habe dieselben mit wenig Alkohol gewaschen und, nach Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, zur Analyse verwendet. Der Platingehalt spricht für die Zusammensetzung: $(C_{17}H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.

0,1208 gr. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0262 gr. Platin.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.	Gefunden.
Pt	21,67	21,68 pCt.

Reduction des α-Chrysidins.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorhydrat in concentrirter Salzsäure aufgelöst und mit Zinn auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem die gelbe Lösung farblos wurde, habe ich sie mit Wasser verdünnt, erhitzt, um das ausgeschiedene Zinndoppelsalz aufzulösen, und heiss filtrirt. Nach Erkalten krystallisirte das Zinndoppelsalz in breiten glänzenden weissen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. Das Zinndoppelsalz wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser, in welchem es sehr wenig löslich ist, gewaschen. Es wurde darauf in heissem Wasser gelöst und mit H_2S zersetzt. Das abfiltrirte farblose Chlorhydrat wurde in einem Kolben concentrirt und mit Natronlauge zersetzt, wobei ein weisser Niederschlag sich gebildet hat.

Der schlechten Ausbeute und der geringen Krystallisationsfähigkeit wegen konnte dieser Körper nicht näher untersucht werden; sein Verhalten zum Natriumnitrit zeigt aber, dass ich eine secundäre Base, wie ich es erwartete, in Händen hatte. Sie giebt nämlich in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat, welches mit Phenol

und Schwefelsäure erhitzt und mit Natronlauge übersättigt, intensiv blaue Färbung zeigt (LIEBERMANN'sche Reaction).

Oxydation des α-Chrysidins.

Ich habe dieselbe unternommen in der Hoffnung zu einer Phenylchinolindicarbonsäure gelangen zu können, womit auch ein Beweis für die Constitution des α-Chrysidins geliefert wäre.

Die Base wurde mit einer berechneten Menge neutraler Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vollständiger Entfärbung der letzteren wurde Natronlauge zugesetzt und darauf die Flüssigkeit vom Manganoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde fast zur Trockniss eingedampft, und der Rückstand mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, dessen geringe Menge aber zur Untersuchung nicht genügte.

Ein Theil der Base wurde unverändert aus dem Manganoxydniederschlag zurückgewonnen, der andere scheint dem Resultate nach durch das Kaliumpermanganat vollständig zerstört und vielleicht nur in sehr kleiner Menge zur gewünschten Dicarbonsäure oxydirt worden zu sein. Es ist auch möglich, dass das oben erwähnte Silbersalz das Salz der Dicarbonsäure darstellt, und werde ich, sobald mir mehr Substanz zu Gebote stehen wird, die Oxydation mit grösserer Menge wiederholt ausführen.

Es bleibt noch die Untersuchung anderer Condensationsproducte des Benzyliden-α-naphtylamins zu erwähnen, welche die Hauptreactionen festzustellen gestattet.

Aus der unter 320° übergegangenen Portion habe ich das Naphtonitril zu isoliren versucht, denn ich meinte, dass ein Theil des Benzylidennaphtylamins in Benzol und Naphtoisonitril, welches bei der hohen Temperatur sich in Naphtonitril umwandelt, gespalten wird:

$C_{10}H_7 . N = CH . C_6H_5 = C_6H_6 + C_{10}H_7 . NC$ resp. $C_{10}H_7 . CN$.

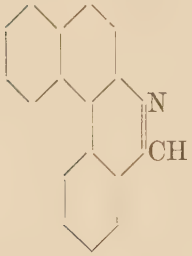
Dies ist aber nicht der Fall, denn ich habe kein Naphtonitril finden können; dagegen lässt das Vorhandensein von Naphtalin und Benzonitril auf folgende Spaltung schliessen:

$$C_{10}H_7 . N = CH . C_6H_5 = C_{10}H_8 + C_6H_5 . CN.$$

Diese zwei Körper bilden die Hauptmenge des Destillates; ausser ihnen habe ich noch viel unverändertes Benzylidennaphtylamin gefunden.

Die Ausbeute des α-Chrysidins ist zwar eine sehr geringe, seine Bildung aber geht leichter vor sich, als die der andern 3 Basen.

β-Chrysidin.



Das Benzyliden-β-naphtylamin wurde wie die isomere α-Verbindung nicht destillirt, sondern in die Röhre flüssig hereingebracht.

Die in der Vorlage sich ansammelnden Zersetzungsproducte wurden einer Destillation unterworfen, und der über 320° siedende Antheil mit HCl in der Wärme behandelt. Die salzsaure Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich nur ein kleiner Theil des Chlorhydrates niedergeschlagen hat. Die abfiltrirte Lösung, welche den grössten Theil des Chlorhydrates enthielt, wurde zur Trockniss eingedampft, und der Rückstand in wenig angesäuertem Wasser gelöst und mit $HgCl_2$ versetzt. Das gebildete Quecksilberdoppelsalz, wie auch das aus dem gefällten Chlorhydrat dargestellte waren braungefärbt und gaben sogar nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch keine reine Base.

Zur Reinigung wurde die aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge gefällte Base mit Chromsäure in Eisessig behandelt. Der Zweck dieser Behandlung war die Verunreinigungen zu oxydiren und das β-Chrysidin, welches durch Chromsäure kaum angegriffen wird, mittelst des Bichromates zu reinigen.

Das β-Chrysidin wurde in Eisessig gelöst und zu der erhitzten Lösung tropfenweise eine Lösung von CrO_3 in Eisessig zugegeben. Nachdem die rothbraune Chromsäurelösung sich nicht mehr grün färbte, wurde das ganze mit Wasser verdünnt, wobei sich gelbes Bichromat niedergeschlagen hat; dasselbe wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach Waschen mit wenig H_2O wurde das Bichromat mit Kalilauge in der Wärme zersetzt. Die in weissen Flocken ausgeschiedene Base wurde mit Aether im Scheidetrichter extrahirt. Die aetherische Lösung wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, und das Chlorhydrat mit Kalilauge zersetzt.

Die auf diese Weise gereinigte und frei gemachte Base wurde noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildete silberglänzende weisse Nadeln vom const. Schmelzpunkte 131°, während die aus dem mittelst des Hg-Salzes gereinigten Chlorhydrat gelb waren und bei 125° schmolzen.

Die Elementaranalyse der über Chlorcalcium getrockneten, reinen Base gab folgende Zahlen:

I. 0,1218 gr. Substanz lieferten 0,3968 gr. CO_2 und 0,0540 gr. H_2O.

II. 0,0799 gr. Substanz lieferten 4,6 ccm. N bei 14° C. und 721 mm. B., entspr. 0,0051 gr. Stickstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$.	Gefunden.
C	89,08	88,83 pCt.
H	4,80	4,92
N	6,12	6,38
	100,00	

Aus verd. Alkohol krystallisirt das β-Chrysidin in langen, haarfeinen weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Es ist in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Ligroïn leicht löslich. Die verd. alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Das β-Chrysidin ist in seinem Verhalten dem α-Chrysidin ganz ähnlich. Sein Chlorhydrat und die Metall-

doppelsalze werden durch neutrales Wasser zersetzt und können daher nur aus sauren Lösungen krystallisirt werden.

Mit Jodmethyl giebt es ein braunes Jodmethylat.

Salze des β-Chrysidins.

Chlorhydrat.

Die nach Zersetzen des Hg-Doppelsalzes vom HgS abfiltrirte Chlorhydratlösung wurde concentrirt und zur Krystallisation überlassen. Nach längerer Zeit krystallisirte das Chlorhydrat in gelben langen Nadeln und ausserdem in kleinen Nadeln, die sich zu schönen, radialen faserigen Büscheln gruppirten.

Dieselben wurden von Hrn. Prof. Duparc untersucht, der mir folgendes mittheilte:

Die langen, an den Enden nicht ausgebildeten Nadeln besitzen gerade Auslöschungen parallel zu der Länge und gehören zu der orthorhombischen Symmetrie. Es scheint, dass die kleinen Nadeln gleiche Eigenschaften besitzen, demnach denselben Körper darstellen.

Das Chlorhydrat vom β-Chrysidin ist löslicher als das des α-Chrysidins. Die verd. wässerige Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. Es schmilzt gegen 220°.

Nitrat.

Dasselbe wurde aus der Chlorhydratlösung mit HNO_3 gefällt. Es ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in kugeligen Aggregaten, die aus kleinen gelben Nadeln gebildet sind. Schmelzpunkt 187°.

Quecksilberdoppelsalz.

$HgCl_2$ fällt aus der Chlorhydratlösung gelbes Hg-Doppelsalz, welches aus heisser verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln krystallisirt. Durch Wasser wird es zersetzt, muss daher aus verd. HCl krystallisirt werden, in welcher es in der Kälte sehr wenig löslich ist. Es schwindet gegen 250° und schmilzt bei 272°.

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N \,.\, HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O.$

Es wurde aus der mit HCl angesäuerten wässerigen Chlorhydratlösung mit Platinchlorid gefällt und bildet hellgelbe mikroskopische Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

In kaltem Wasser ist es unlöslich, wird aber durch dasselbe zersetzt. In heisser verdünnter wie auch concentrirter Salzsäure ist es nur wenig löslich.

Da das Salz bei längerem Verbleiben an der Luft sich bräunt, so wurde es mit Alkohol gewaschen und nur einige Stunden im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet.

Eine Wasserbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2136 gr. Substanz gaben bei 110° 0,0092 gr. H_2O ab.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \,.\, HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.	Gefunden.
H_2O	3,98	4,30 pCt.

Platinbestimmung.

0,2044 gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0451 gr. Platin.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \,.\, HCl)_2PtCl_4$.	Gefunden.
Pt	22,42	22,06 pCt.

Golddoppelsalz.

Es wurde aus der Chlorhydratlösung mit Goldchlorid gefällt und aus heisser verd. HCl umkrystallisirt.

Es besteht aus feinen, kleinen, sehr schwach gelb gefärbten Nadeln, die sich bei 195° theilweise zersetzen und bei 245° schmelzen. Das Golddoppelsalz des β-Chrysidins ist viel löslicher als die der anderen 3 Basen.

Zinkdoppelsalz.

Mit Zinkchlorid aus der Chlorhydratlösung gefällt und aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirt, bildet es schöne gelbe, von einander getrennte Nadeln, die bei 197° schmelzen, vorher aber braun werden. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich.

Pikrat.

Erhalten durch Fällen des Chlorhydrates mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure. Aus verd. heissem Alkohol umkrystallisirt erscheint es in kleinen Körnern, die aus mikroskopischen gelben Nadeln gebildet sind. In kaltem wie auch heissem Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Es wird bei 210° dunkel gefärbt und zersetzt sich vollständig bei 245°.

Bichromat.

$$(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O.$$

Das Bichromat wurde bei Angelegenheit der Reinigung des β-Chrysidins dargestellt (Seite 38).

Aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde es in gelben Nadeln erhalten, die sich zu Büscheln gruppiren. Es bräunt sich bei 150° und wird gegen 200° vollständig zersetzt.

Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde es zur Analyse verwendet.

Wasserbestimmung.

0,1063 gr. lufttrockener Substanz gaben bei 110° 0,0053 gr. H_2O ab.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$.	Gefunden.
H_2O	5,05	4,98 pCt.

Chrombestimmung.

0,1010 gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,0225 gr. Cr_2O_3, entsprechend 0,0154 gr. Cr.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$.	Gefunden.
Cr	15,38	15,24 pCt.

Das Bichromat ist in kaltem Wasser wenig löslich und zeigt in sehr verdünnter Lösung grüne Fluorescenz.

Jodmethylat.

Dargestellt durch Erhitzen des β-Chrysidins mit überschüssigem Jodmethyl in geschlossenem Rohr. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde der festgewordene bräunlich-gelbe Inhalt der Röhre in heissem Alkohol aufgelöst und mit Knochenkohle gekocht. Die filtrirte Lösung war gelb und zeigte grüne Fluorescenz. Nach Erkalten krystallisirte das Jodmethylat in braunen glänzenden Nadeln, die nochmals umkrystallisirt bei 237° schmolzen. In kaltem Alkohol und Wasser ist es wenig löslich, in den heissen Flüssigkeiten ziemlich leicht. In Aether ist es unlöslich.

Aus Wasser krystallisirt es in braunen Büscheln.

Natronlauge zersetzt es schon in der Kälte unter Bildung von NaJ und Methylhydrat.

Methylhydrat.

Auf Zusatz von Natronlauge zu der gelben wässerigen Lösung des Jodmethylates entfärbte sich die letztere und es entsand ein gelblich-weisser Niederschlag vom Methylhydrat. Ein Theil des Niederschlages wurde aus

verd. Alkohol umkrystallisirt, wodurch ich flache weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 133° erzielte.

Das Methylhydrat ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser fast unlöslich. Die alkoholische zeigt blaue und die aetherische Lösung violette Fluorescenz.

Aus dem anderen Theil wurde durch Auflösen in HCl das Chlormethylat dargestellt, welches ich mittelst des Quecksilberdoppelsalzes gereinigt habe. Das letztere, aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirt, bildet gelbe mikroskopische sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Hg-Doppelsalz wurde in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die abfiltrirte Chlormethylatlösung concentrirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Chlormethylat in feinen, langen seidenglänzenden gelben Nadeln, die sich zu Büscheln gruppirten. Dieses so gereinigte, in kaltem Wasser schwer lösliche, Chlormethylat wurde zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwendet.

Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2\, PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Chlormethylat in heissem Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag von mikroskopischen gelben Nadeln, die, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, der Analyse unterworfen wurden.

Platinbestimmung.

0,0863 gr. exsiccatortrockener Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0186 gr. Platin.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.	Gefunden.
Pt	21,67	21,55 pCt.

Schmelzpunkte der 5 bis jetzt dargestellten Basen der Phenanthridinreihe und ihrer wichtigsten Derivate.

	Phenanthridin.	o-Methyl-phenanthridin.	p-Methyl-phenanthridin.	α-Chrysidin.	β-Chrysidin.
Base	104°	gegen 70°	131°	108°	131°
Quecksilberdoppelsalz	190°	196°	215°	240°—245°	272°
Golddoppelsalz . .	212°	196—200°	210°	228°	245°
Pikrat	235°	220°	202°	240°	245°
Jodmethylat . . .	202°	187°	180°	108°	237°
Methylhydrat . .	109°	—	136°	110°	133°